

OXYGEN SCAVENGER

Patent Number: JP8038883
Publication date: 1996-02-13
Inventor(s): WAKABAYASHI HIDECHIKA; others: 02
Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
Requested Patent: ☐ JP8038883
Application Number: JP19940176680 19940728
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J20/02; A23L3/3436
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide an oxygen scavenger having oxygen scavenging capacity under a drying condition and capable of being adapted to the preservation of an article especially requiring a drying condition in preservation such as dried food or medicines or the rustproof preservation of a metal product.

CONSTITUTION:An oxygen scavenger based on a metal is obtained by supporting at least one or more kind of a transition metal selected from manganese, iron, cobalt and copper on a carrier to activate the same.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-38883

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/02	A			
A 2 3 L 3/3436	B			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-176680	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月28日	(72) 発明者	若林 英親 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯 化学株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	杉原 康夫 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯 化学株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	細見 彰良 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯 化学株式会社東京研究所内

(54) 【発明の名称】 脱酸素剤

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、乾燥条件下で脱酸素能を有する脱酸素剤であって、特に乾燥食品、医薬品など保存に乾燥条件を必要とする物品の保存や金属製品の防錆保存に適用できる脱酸素剤を提供する。

【構成】 遷移金属のマンガン、鉄、コバルト、銅から選ばれる少なくとも一種以上を担体に担持して活性化してなる金属を主剤とする脱酸素剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担体に担持された活性化金属のみからなることを特徴とする脱酸素剤。

【請求項 2】 担体に担持された活性化金属が、遷移金属のマンガン、鉄、コバルト、銅から選ばれる少なくとも一種以上金属である請求項 1 記載の脱酸素剤。

【請求項 3】 再活性化処理によって再使用可能な脱酸素剤である請求項 1 記載の脱酸素剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、30%RH以下の乾燥条件でも脱酸素能を有する脱酸素剤に関する。詳しくは、乾燥食品や医薬品の保存及び金属製品の防錆保存に適用できる脱酸素剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、密閉包装体で食品を保存する方法として様々な脱酸素剤による方法が開発され安価で手軽な食品保存方法のひとつとして注目されている。そして、これまでに各種無機系及び有機系の主剤を用いた多数の脱酸素剤が提案されている。例えば、無機系主剤として鉄などの金属粉、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜二チオン酸塩などを用いたもの、有機系主剤としてL-アスコルビン酸、エルソルビン酸及びそれらの塩、グルコースなどの糖類、カテコール、ピロガロールなどの還元性多価フェノール類、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類を用いたものなどがあげられる。しかし、これら従来の脱酸素剤は、使用時に水もしくは水分を供給するものが共存しないと実用的な脱酸素能を得ることができないという問題点があった。すなわち、従来の脱酸素剤は、使用する際に水もしくは水分を保持させた物質、例えば、結晶水を持った化合物を混合するか、あるいは保存しようとする食品などから出てくる水蒸気を利用することによってはじめて実用的な脱酸素能を得ることができるものであった。従って、従来の脱酸素剤を乾燥条件で保存する必要のある乾燥食品、医薬品及び水もしくは水分の存在を嫌う金属製品の防錆保存に適用することはできなかった。

【0003】 そこで、従来の脱酸素剤が持つ上記の問題点を解決するために、水もしくは水蒸気を供給するものを全く用いない乾燥系用の脱酸素剤として、次の提案がなされている。

(1) 従来の脱酸素剤を改良したもの

(2) 不飽和脂肪酸またはそれを含む油脂を主剤に用いたもの

(3) 担持した活性化金属を主剤に用いたもの

【0004】 (1) に関しては、例えば、特開昭 63-62547 では、従来のカテコールなどの多価フェノール、L-アスコルビン酸を主剤に用い、これに塩基性物質であるアルカリ類とエチレングリコールなどの多価アルコールおよび活性炭などの充填物の混合物を加えた

組成物を機械部品、精密部品の防錆保存用の脱酸素剤としている。しかし、安全上好ましくない塩基性物質であるアルカリ類の使用が必須であること、適用湿度が30%RH以上であることから、安全性に厳しく、しかも30%RH以下の低い湿度で保存するすることが必要な乾燥食品、医薬品などの保存には使用できないなどの問題点があった。

【0005】 (2) に関しては、例えば、特公昭 62-60936 には、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸を含む油脂と担体と遷移金属触媒とからなる乾燥食品用脱酸素剤が記載され、これに塩基性物質を添加して改良した特開昭 63-198962、特開昭 64-67252 などとがあげられる。しかし、これらの不飽和脂肪酸またはそれを含む油脂を主剤に用いた脱酸素剤には、主剤自体の臭気および主剤の酸化に起因する変敗臭の発生などの問題点を有し、臭気に敏感な食品、医薬品などには適用できなかった。

【0006】 (3) に関しては、例えば、Chemistry and Industry, 4, 363 (1970) には、シリカに担持したクロム金属を一酸化炭素で活性化したものが脱酸素能を有する乾燥剤として記載されている。しかし、この乾燥剤の脱酸素能は、脱酸素剤として用いるには不十分で、しかも用いられているクロム金属は、安全面で問題が多く、安全性に厳しい食品、医薬品などの保存には適用できなかった。

【0007】 また、特公平 3-71171 には、担持したニッケル金属とゼオライトを主成分としたものを水素で活性化して除湿機能を有した脱酸素剤が記載されている。この提案は、臭気や異臭などの発生の問題点がないため一つの有力な乾燥系用脱酸素剤として期待されるが他の成分として塩基性物質を用いており、安全性に厳しい食品、医薬品などの保存には適用できなかった。更に、ニッケル金属以外の金属については、上記の特公平 3-71171 にゼオライトに担持した鉄金属と塩基性物質からなる組成物を同様に水素で活性化したものの記載があるが、このものは乾燥条件では十分な脱酸素能が無いことが記されている。したがって、その他の金属については全く知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の乾燥系で用いられる脱酸素剤の問題点を解消し、適用湿度が30%RH以下の乾燥条件でも使用でき、臭気や異臭などの発生が全く無く、水や塩基性物質の使用も全く必要なく、安全性が高いしかも再使用可能な乾燥系用脱酸素剤を提供することにある。更に、乾燥保存が必要な食品、医薬品及び水分の存在を嫌う例えば金属製品の防錆保存などに適用できる脱酸素剤の提供にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、機能発現に塩基性物質などの触媒が全く必要なく主剤と水のみか

らなる安全性の高い脱酸素剤として、担体に担持した活性化金属を主剤とした脱酸素剤を開発し、V、Mn、Fe、Co、Ni、MoあるいはWを主剤とする脱酸素剤を特願平6-175347に、またCu主剤の脱酸素剤を特願平6-175348に先に提案した。更に、上記提案の担体に担持した各種の活性化金属主剤の脱酸素剤について水を用いないで30%RH以下の乾燥条件下における脱酸素能を再検討したところ、ニッケル金属以外に、マンガン、鉄、コバルト、銅の活性化金属に乾燥条件下で脱酸素能のあることを見いだした。以下、本発明での乾燥条件とは、全て30%RH以下の湿度条件を指す。

【0010】本発明の脱酸素剤は、担体に担持された活性化金属のみからなることを特徴とする。詳しくは、上記担体に担持された活性化金属が、遷移金属のマンガン、鉄、コバルト、銅から選ばれる少なくとも一種類以上の金属である脱酸素剤である。また、本発明の脱酸素剤は再活性化処理によって再使用可能な脱酸素剤でもある。

【0011】本発明においては、活性化される上記の金属は必ず担体に担持されていることが必要である。すなわち、上記の金属と担体を単に添加、混合して活性化したものでは殆ど乾燥条件下での脱酸素能を得ることはできない。なお、本発明で活性化とは、金属またはその金属化合物を加熱還元または加熱分解して主剤の金属に脱酸素能を付与することを言う。

【0012】本発明に用いられる金属は、遷移金属のマンガン、鉄、コバルト、銅から選ばれる少なくとも1種類以上の金属であり、2種類以上の金属を併用することができる。本発明においては、上記金属はその無機塩、または有機塩を担体に担持して活性化して用いられる。無機塩として、上記金属の硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩などが用いられ、また、有機塩として上記金属の蟻酸塩、酢酸塩、蔞酸塩などが用いられる。

【0013】本発明において用いる担体としては、特に限定はされないが、例えば、活性炭、シリカ、珪藻土、粘土、ゼオライト、セライト、酸性白土などの無機担体をあげることができる。これらの担体に上記金属の無機塩または有機塩を含浸法、共沈法などの公知の方法で担持させる。

【0014】また、担持量としては、還元金属として5～90wt%が用いられ、特に30～80wt%が好適に用いられる。

【0015】上記のように担持された上記金属の無機塩または有機塩は、活性化する前に粒状または粉体の形体のまま活性化しても良いし、または、加圧成形、押し出し成形などの通常の成型法により適当な形に成形してから活性化しても良い。

【0016】担持された上記金属の無機塩の活性化方法としては、ホルマリン、蟻酸などによる加熱化学還元や

一酸化炭素、水素などの還元性ガスによる加熱接触還元があげられるが、還元性ガスによる特に加熱接触還元が好ましい。また、担持された上記金属の有機塩の活性化方法としては、不活性ガス中で加熱分解するだけで活性化できるが一酸化炭素、水素などの還元性ガス中で加熱活性化しても良い。

【0017】本発明で用いられる活性化条件は、担持される無機塩または有機塩によって異なるが、通常100～700℃で10分～10時間が用いられ、特に200～600℃で30分～6時間が好適に用いられる。

【0018】本発明で得られる活性化された脱酸素剤は、空気中では酸化され易いので、通常、窒素などの嫌気雰囲気中で通気性が制御された小袋に収納して用いられる。そして、この小袋に収納された脱酸素剤は、乾燥食品、医薬品、金属製品などと共に非通気性、非透湿性の密閉包装体に入れられ、これらの物品の保存に供せられる。

【0019】ここで用いられる非通気性、非透湿性の密閉包装体の包装材料は、できるだけ湿度バリエーションに優れた素材の包装材料が好ましい。このため、例えば、有機性素材だけの包装材料よりも無機性素材を含んだ包装材料であるアルミ蒸着ポリエチレン(PE)、アルミ箔とPEのラミネートフィルムなどが好適に用いられる。

【0020】本発明の脱酸素剤は、一旦使用した脱酸素剤を容易に再活性化して再使用が可能な脱酸素剤である。使用済み脱酸素剤の再活性化の方法としては、収納してある小袋から脱酸素剤を取り出した後、そのまま最初に用いた活性化方法によって活性化できるが、特に一酸化炭素、水素などの還元性ガス中で加熱接触還元する方法が好適に用いられる。

【0021】

【実施例】以下、実施例をあげて説明する。

実施例1

硝酸マンガンを6水和物57.4gを70℃の水200mlに溶解し、これに珪藻土20gを入れ攪拌した。次に、無水炭酸ナトリウム25.44gを水120mlに溶解した水溶液を滴下し、その後、2時間攪拌した。攪拌終了後、不溶物を濾取し、水で濾液が中性になるまで洗浄し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを300kg/m²、3分間の条件で加圧成型し、直径12mmの円板状成型体を作成した。この成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流中200℃、30分間予備加熱後、水素気流中450℃、3時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.75gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔/PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔/PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml

5

注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0022】実施例2

硫酸第1鉄・7水和物55.6gを60℃の水550mlの水に溶解し、これにゼオライト20gを入れ攪拌した。次に、無水炭酸ナトリウム25.44gを水100mlに溶解した水溶液を滴下し、その後、1時間30分間攪拌した。攪拌後、不溶物を濾取し、水で濾液が中性になるまで洗浄し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流中200℃、30分間予備加熱後、水素気流中500℃、3時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.80gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0023】実施例3

硝酸コバルト・6水和物58.2gを80℃の水150mlに溶解し、これに酸性白土20gを入れ攪拌した。

次に、無水炭酸ナトリウム31.8gを水200mlに溶解した水溶液を滴下し、その後、2時間攪拌した。攪拌終了後、不溶物を濾取し、水で濾液が中性になるまで洗浄し、110℃で乾燥した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.77gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0024】実施例4

硝酸第2銅・3水和物48.32gを40℃の水200mlに溶解し、これにゼオライト20gを入れ攪拌した。次に、水酸化ナトリウム16.0gを水200mlに溶解した水溶液を滴下し、その後、1時間30分間攪拌した。攪拌終了後、不溶物を濾取し、水で濾液が中性になるまで洗浄し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流中200℃、30分間予備加熱後、水素気流300℃、3時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボッ

6

クス中で還元品0.87gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0025】実施例5

メタバナジン酸アンモニウム19.65gを約50℃の水200mlに入れ、これにシュウ酸21.18gを50mlの水に溶解させた水溶液を加えた後、これにゼオライト20gを入れ3時間攪拌した。攪拌終了後、水を減圧留去し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流中200℃、30分間予備加熱後、水素気流700℃、4時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.81gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0026】実施例6

モリブデン酸アンモニウム・4水和物19.48gを60℃の水200mlに溶解し、これにゼオライト20gを入れ、このまま3時間攪拌した。攪拌終了後、水を減圧留去し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流中200℃、30分間予備加熱後、水素気流650℃、4時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.76gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0027】実施例7

タングステン酸アンモニウム・5水和物12.17gを80℃の水200mlに溶解し、これにゼオライト20g入れ、このまま3時間攪拌した。攪拌終了後、水を減圧留去し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流

中200℃、30分間予備加熱後、水素気流650℃、4時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.77gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0028】参考例1

硝酸ニッケル・6水和物45.0gを60gの水150mlに溶解し、これにゼオライト20gを入れ攪拌した。次に、無水炭酸ナトリウム20.0gを水100mlに溶解した水溶液を滴下し、その後、2時間攪拌した。攪拌終了後、不溶物を濾取し、水で濾液が中性に

なるまで洗浄し、110℃で乾燥した。この乾燥品約0.5gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、窒素気流中200℃、30分間予備加熱後、水素気流450℃、3時間還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品0.67gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰め、更にこの小袋をアルミ箔／PEの包装体に入れて脱気した。この脱気したアルミ箔／PEの包装体をグローブボックスの外に出し、これに湿度40%RHの空気を250ml注入し、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表1に示した。

【0029】

【表1】

実施例 No.	金属担持体／担体種	仕込み量 (g)	仕込み後経過時間 (時間)	袋内酸素吸収量 (ml/g 主成分)	袋内湿度 (%RH)
1	35%Mo / 珪藻土	0.75	10 30 60	11 14 15	<2 <2 <2
2	35%Pe / ゼオライト	0.80	10 30 60	31 35 42	<2 <2 <2
3	35%Co / 珪藻土	0.77	10 30 60	80 113 116	1 1 1
4	35%Cu / ゼオライト	0.87	10 30 60	12 15 15	1 1 1
5	35%V / ゼオライト	0.72	10 30 60	0 1 1	1 1 1
6	35%Mo / ゼオライト	0.77	10 30 60	2 3 3	1 1 1
7	35%W / ゼオライト	0.73	10 30 60	0 1 1	1 1 1
参考例 1	31%Ni / ゼオライト	0.67	10 30 60	49 60 62	1 1 1

仕込み量：還元後の重量

【0030】表1より明かなように、乾燥条件でも脱酸素能を有する活性化金属として、ニッケル以外にマンガ、鉄、コバルト、銅があり、この中でも鉄、コバルト、特にコバルトは、脱酸素能が大きく実用性に優れていることが分かる。また、これらの担持された活性化金属を用いた脱酸素剤は、担持された金属種によらずに脱湿能にも優れていることが分かる。更に、水を添加した条件で脱酸素能を有したバナジウム、モリブデン、タングステンは、乾燥条件では脱酸素能が殆どなくなることから、担持金属の種類によって水添加条件と乾燥条件とでは脱酸素能が著しく異なることが分かる。

【0031】比較例1

二酸化マンガ8.90gと珪藻土10gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小

シャーレに入れ、実施例1と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0032】比較例2

実施例2においてゼオライト担体20gを用いないで全く同じ反応を行い鉄化合物を調製した。この鉄化合物2gとゼオフィル2.5gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例2と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0033】比較例3

実施例3において酸性白土担体20gを用いないで全く同じ反応を行い、コバルト化合物を調製した。このコ

バルト化合物11.85gとゼオライト10gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例3と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0034】比較例4

酸化第二銅8.0gとゼオライト10gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例4と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0035】比較例5

メタバナジン酸アンモニウム9.83gとゼオライト10gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例5と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0036】比較例6

三酸化モリブデン6.44gとゼオフィル10gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ

条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例6と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0037】比較例7

三酸化タングステン5.41gとゼオフィル10gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例7と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0038】参考例2

参考例1においてゼオライト担体20gを用いないで全く同じ反応を行いニッケル化合物を調製した。このニッケル化合物2.5gとゼオフィル2.1gを均一に混合し、この混合物約0.5gを実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、参考例1と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表2に示した。

【0039】

【表2】

比較例 No.	金属混合 率(%) +担体種	仕込み量 (g)	仕込み量 経時時間 (時間)	袋内酸素吸収 量(mL/g) 主	袋内湿度 (%RH)
1	35%Mn +珪藻土	0.73	10 30 50	1 1 1	<2 <2 <2
2	35%Fe +ゼオラ イト	0.78	10 30 50	4 5 5	<2 <2 <2
3	37%Co +酸性白 土	0.72	10 30 50	9 11 12	1 1 1
4	39%Cu +ゼオラ イト	0.87	10 30 50	1 1 1	1 1 1
5	35%V +ゼオラ イト	0.81	10 30 50	0 1 1	<2 <2 <2
6	37%Mn +ゼオラ イト	0.76	10 30 50	1 1 2	1 1 1
7	39%W +ゼオラ イト	0.77	10 30 50	0 1 1	1 1 1
参考 例2	31%Ni +ゼオラ イト	0.67	10 30 50	3 5 5	1 1 1

仕込み量：還元後の重量

【0040】表1と表2の比較から明かなように、担持された活性化金属の乾燥条件での脱酸素能は、担持されていない活性化金属のそれよりも著しく大きいことがわかる。

【0041】実施例8

実施例3において、担体酸性白土の代わりに珪藻土、ゼオライト、シリカ、アルミナ、チタニア、パーライト、

酸性白土、シリカチタニア、活性炭を用いた以外は、全く実施例3と同じくして各担持品を調製した。これらの調製品を、各々約0.5g用い実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例3と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃に保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表3に示した。

【0042】

【表3】

実施例 No.	Co担持担体種類	仕込み量 (g)	袋内酸素吸収量 (g)/主剤(g)			袋内湿度 (%RH)	
			50時間後	1時間後	10時間後	1時間後	10時間後
8	酸性白土	0.77	118	3	1		
	ゼオライト	0.72	108	2	1		
	珪藻土	0.74	103	3	1		
	シリミナ	0.80	15	2	1		
	アルミナ	0.75	16	7	5		
	チタニア	0.78	18	9	6		
	バーラカチタニア	0.83	16	9	1		
	活性炭	0.89	46	9	8		

仕込み量：還元後の重量

【0043】表3から明かなように脱酸素能に対する担体効果は大きく、酸性白土、ゼオライト、珪藻土、チタニア、活性炭が好適に用いられる。一方、脱湿能に関しては、担体による差異はあまり大きくなく、いずれも殆ど1時間以内に10%RH以下の乾燥状態にする能力があることが分かる。

【0044】実施例9

硝酸コバルト・6水和物14.55gを約70℃の水50mlに溶解し、これに酸性白土の担体をCo担持率がそれぞれ5、20、37、60、80、90wt%になるような量を入れ攪拌した。次に無水炭酸ナトリウム

10.6gを水50mlに溶かした水溶液を滴下した。滴下終了後そのまま2時間攪拌した。攪拌後、不溶物を濾別し、水で濾液が中性になるまで洗浄し、110℃で乾燥した。これらの調製品を、各々約0.5g用い実施例1と全く同じ条件で成型し、この成型体2個をアルミの蓋の付いた石英製小シャーレに入れ、実施例3と全く同じく還元、仕込みを行い、これを25℃に保存して経時的に袋内の酸素吸収量、湿度分析を行った。この結果を表4に示した。

【0045】

【表4】

実施例 No.	Co/担体担持率(vt%)	仕込み量 (g)	袋内酸素吸収量 (g)/主剤(g)			袋内湿度 (%RH)	
			50時間後	1時間後	10時間後	1時間後	10時間後
9	5	0.93	40	4	2		
	20	0.82	50	4	2		
	37	0.77	116	3	1		
	60	0.64	120	3	1		
	80	0.55	69	3	1		
	90	0.55	52	4	1		

仕込み量：還元後の重量

【0046】表4から明かなように活性化金属の担持率は、5～90wt%が用いられ、この中でも37～80wt%が好適に用いられることが分かる。

【0047】実施例10

実施例2において仕込み後の酸素濃度に変化が見られなくなるまで実験を続けた後、収納紙小袋から担持品を空気中に取り出した。取り出した担持品は空気中に取り出してから30秒後から発熱し始め、数分後には室温に冷

えた。次に、上記の使用済み担持品を再び1回目と全く同じく還元、仕込み、酸素濃度に変化が見られなくなるまで実験を続けた後、担持品を1回目と同じく空気中に取り出した。この操作を5回繰り返した後の袋内の酸素吸収量、湿度変化を表5に示した。

【0048】

【表5】

実施例 No.	35%Fe/ゼオライト担持率	仕込み量 (g)	経過時間 (時間)	袋内酸素吸収量 (g)/主剤(g)	袋内湿度 (%RH)
10	0	0.80	10	31	2
			30	39	1
	5	0.79	10	30	2
			30	37	1

35%Fe/ゼ：37%ゼオライト担持率

仕込み量：還元後の重量

【0049】表5から明かなように本発明の脱酸素剤は、還元により容易に再活性化され、再使用が可能になることが分かる。

【0050】実施例11

実施例2で調製した乾燥品約1.0gを実施例1と全く

同じく成型し、その成型体5個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、実施例2と全く同じく還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満たしたグローブボックス中で還元品4.0gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミ

ネットした紙小袋に詰めた。この紙小袋をグローブボックスの外に出し、この紙小袋と10cm×10cmの大きさの焼き板海苔10枚をアルミ箔／PEの包装体に入れ脱気した後、これに湿度80%RHの空気を250ml仕込み、これを25℃で保存して経時的に袋内の酸素濃度、湿度の分析を行った。更に、保存開始1週間後、一ヶ月後に開封し、異臭の官能試験及び保存品の外観目視検査を行った。その結果を表6に示した。

【0051】比較例8～10

実施例11との比較のため、実施例11で用いた脱酸素剤の代わりに鉄粉0.2g、水0.2g、塩化ナトリウム0.5g、活性炭0.2gを混合し、この混合物を実施例11と同じ紙小袋に収納した鉄系脱酸素剤を用い、実施例11と全く同じく行ない、評価した（比較例8）。また、実施例11で用いた脱酸素剤の代わりに

例 No.	袋内酸素濃 度(%)*	袋内湿度 (%RH)*	異臭官能 試験**	外観目視結果 ***
実施例 11	3.1 <0.1	10 8	—	保存状態良好 同上
比較例 8	1.0 <0.1	73 73	—	吸湿し、外観不良 同上
比較例 9	7.0 <0.1	10 8	++	保存良好だが臭気移行 同上
比較例 10	20.9 20.9	65 63	— +	吸湿し、外観不良 吸湿し、一部カビる

* 袋内酸素濃度：上段は、12時間後、下段は、24時間後の数値

袋内湿度 : 同上

** 異臭官能試験：上段は、1週間後、下段は、1カ月後の結果

異臭評価結果

—：異臭無し、+：異臭が僅かにする、++：異臭がかなりする

*** 外観目視結果：上段は、1週間後、下段は、1カ月後の結果

【0054】実施例12

実施例11と全く同じく成型、還元して得た還元品4.1gを窒素を満したグローブボックス中でアルミ網の蓋が付いた石英製シャーレの容器に入れたまま有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰めた。この紙小袋をグローブボックスの外に出し、この紙小袋と市販の乾燥漢方薬ゲンノウショウコ50gを更に70℃で1晩乾燥させたものをアルミ箔／PEの包装体に入れ脱気した後、これに湿度80%RHの空気を250ml仕込み、これを35℃で保存して経時的に袋内の酸素濃度、湿度の分析を行った。更に、保存開始2週間後、1カ月後に開封し、異臭の官能試験及び保存品の外観目視検査

オレイン酸2gとオレイン酸鉄0.2gを均一に混合した後酸化カルシウム0.2gを添加して良く混合し、室温で30分放置した固形物を乳鉢で粉碎して調製した顆粒状組成物を実施例11と同じ紙小袋に収納した不飽和脂肪系脱酸素剤を用い、実施例11と全く同じく行ない評価した（比較例9）。更に、脱酸素剤を用いないで実施例11と全く同じく行ない評価した（比較例10）。これらの結果を表6に示した。

【0052】表6から明らかなように本発明の脱酸素剤を用いることによって、乾燥状態を維持し、しかも臭気や異臭の発生も全くなく乾燥食品を良好に保存できることが分かる。

【0053】

【表6】

を行った。その結果を表7に示した。

【0055】比較例11～13

実施例12との比較のため、実施例12で用いた脱酸素剤の代わりに比較例8の鉄系脱酸素剤を用い、実施例12と全く同じく行ない評価した（比較例11）。また、実施例12で用いた脱酸素剤の代わりに比較例9の不飽和脂肪系脱酸素剤を用い、実施例12と全く同じく行ない評価した（比較例12）。更に、脱酸素剤を用いないで実施例12と全く同じく行ない評価した（比較例13）。これらの結果を表7に示した。

【0056】

【表7】

例 No	袋内酸素濃 度(%) *	袋内湿度 (%RH) *	異臭官能 試験 **	外観目視結果 ***
実施例 12	3.5 <0.1	13 8	-	保存状態良好 同上
比較例 11	1.0 <0.1	74 73	-	吸湿し、外観不良 同上
比較例 12	7.3 <0.1	15 10	++ ++	保存良好だが異臭移行 同上
比較例 13	20.9 20.9	63 60	- +	吸湿し、外観不良 吸湿し、一部カビる

* 袋内酸素濃度：上段は、12時間後、下段は、24時間後の数値

袋内湿度： 同上

** 異臭官能試験：上段は、1週間後、下段は、1カ月後の結果

異臭評価結果

-：異臭無し、+：異臭が僅かにする、++：異臭がかなりする

*** 外観目視結果：上段は、1週間後、下段は、1カ月後の結果

【0057】表7から明らかなように本発明の脱酸素剤は、乾燥保存を必要とする医薬品にも好適に用いることができる。

【0058】実施例13

実施例3で調製した乾燥品約1.0gを実施例1と全く同じく成型し、その成型体2個をアルミ網の蓋が付いた石英製の小シャーレに入れ、実施例3と全く同じく還元した。還元終了後、窒素を流通させて室温まで冷却し、窒素を満したグローブボックス中で還元品1.7gが入っている石英製小シャーレを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に詰めた。この紙小袋をグローブボックスの外に出し、この紙小袋と機械研磨した銅メッキ銅片(10mm×60mm×0.3mm)をアルミ箔/PEの包装体に入れ脱気した後、これに湿度80%RHの空気を250ml仕込み、これを35℃で保存して経時的に袋内の酸素濃度、湿度の分析を行った。更に、保存開始1週間後、2週間後、3週間後、1カ月後に開封

し、異臭の官能試験及び保存品の錆発生の状態を調べた。その結果を表8に示した。

【0059】比較例14～16

実施例13との比較のため、実施例13で用いた脱酸素剤の代わりに比較例8の鉄系脱酸素剤を用い、実施例13と全く同じく行ない評価した(比較例14)。また、実施例13で用いた脱酸素剤の代わりに比較例9の不飽和脂肪系脱酸素剤を用い、実施例13と全く同じく行ない評価した(比較例15)。更に、脱酸素剤を用いないで実施例13と全く同じく行ない評価した(比較例16)。これらの結果を表8に示した。

【0060】表8から明らかなように本発明の脱酸素剤は、異臭の発生も全くなししかも乾燥状態を維持し、湿度を嫌う金属製品の防錆保存に好適に用いることができる。

【0061】

【表8】

例 No.	袋内酸素濃 度 (%) *	袋内湿度 (% RH) *	異臭官能 試験 **	発霉結果 ***
実施例 13	0.8 <0.1	1 1	- - -	- - -
比較例 14	0.9 <0.1	74 74	- - -	- + ++
比較例 15	6.3 <0.1	2 1	++ ++ ++	- - -
比較例 16	20.9 20.9	80 80	- - -	+ ++ +++

* 袋内酸素濃度：上段は、12時間後、下段は、1日後の数値
袋内湿度： 同上

** 異臭官能試験：上から一段目は、1週間後、二段目は、2週間後、三段目は、3週間後、四段目は、1ヵ月後の結果

異臭評価結果

-：異臭無し、+：異臭が僅かにする、++：異臭がかなりする

*** 発霉結果：上から一段目は、1週間後、二段目は、2週間後、三段目は、3週間後、四段目は、1ヵ月後の結果

発霉評価結果

-：発霉無し、+：発霉が僅かに発生、++：発霉がかなり発生

+++：発霉が表面の半分以上発生

【0062】

【発明の効果】本発明の脱酸素剤を用いることによって、30%RH以下の乾燥条件でも効率よく脱酸素することができ、しかも除湿能も有し、臭気や異臭などの発生も全くなく、しかも、本発明の脱酸素剤は水や塩基性物質を全く必要としないために、従来の脱酸素剤が適用

出来なかった乾燥食品や医薬品の保存及び金属の防錆保存などに用いることができるようになった。さらに本発明の脱酸素剤は、使用して失活しても廃棄する必要はなく、主剤の担持金属を容易に再活性化して再使用でき、資源有効利用に大いに寄与する脱酸素剤である。